

METHOD OF SUPPLYING ZINC ION TO PLATING SOLUTION

Patent Number: JP52007828

Publication date: 1977-01-21

Inventor(s): HAYASHIDA HIDENORI; KOBAYASHI RIYOUJI; NAKAHARA

Applicant(s): UEMURA KOGYO KK

Requested Patent: JP52007828

Application JP19750083565 19750709

Priority Number(s): JP19750083565 19750709

IPC Classification: C25D3/22; C25D21/14

EC Classification:

Equivalents: JP1174003C, JP58006792B

Abstract

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

⑯特許公報 (B2) 昭58-6792

⑯Int.Cl.³
C 25 D 3/22
C 25 D 21/14識別記号 庁内整理番号
6575-4K
7141-4K⑯⑯公告 昭和58年(1983)2月7日
発明の数 1

(全3頁)

1

2

⑯亞鉛イオンのメツキ浴への供給方法

⑯特 願 昭50-83565
 ⑯出 願 昭50(1975)7月9日
 ⑯公 開 昭52-7828
 ⑯昭52(1977)1月21日
 ⑯発明者 林田英徳
 高槻市東天川3丁目10番1号
 ⑯発明者 小林良治
 京都府綾喜郡八幡町八幡在金振
 167番地
 ⑯発明者 中原収
 枚方市出口1丁目5番1号
 ⑯出願人 上村工業株式会社
 大阪市東区道修町3丁目18番地
 ⑯代理人 弁理士 宇佐美祐雄

⑯特許請求の範囲

1 シアン化合物を含有しないアルカリ性亞鉛メツキ浴を用い、メツキを行うに際し、該浴中または浴外の溶解槽中に金属亞鉛と、単極電位が亞鉛よりも貴で、かつメツキ液中での水素過電圧の低い対極とを設けて電池を形成させ、溶解させた亞鉛イオンを浴内に供給し、連続してメツキを行ない得るようしたことを特徴とするメツキ液への亞鉛イオンの供給方法。

発明の詳細な説明

この発明は、シアン化合物を含有しないアルカリ性亞鉛メツキ浴(以下、アルカリ性ノーシアン浴と呼ぶ)を用い、被メツキ物、好適には鋼管の内壁などに亞鉛メツキを施す際のメツキ浴への亞鉛イオンの供給方法に関するものである。詳言すれば、金属亞鉛と単極電位が亞鉛よりも貴な金属であり、かつメツキ液中での過電圧の低い、例えばFe, Co, Ni, Cuなどの金属材料を配置し、該両金属間において電池を形成させ、メツキ浴中または浴外で溶解させた亞鉛イオンを供給し連続してメツキを行なうようしたことを特徴とするメツキ液への亞鉛イオンの供給方法に関するものである。

してメツキを行い得るようしたメツキ浴への亞鉛イオンの供給方法に関するものである。

さて從来、亞鉛メツキは高濃度シアン浴、例えばシアン化ナトリウム40g/l、か性ソーダ580g/l、シアン化亞鉛60g/lといった組成の浴を用い、亞鉛または鉄のいずれかを陽極として行なわれていた。しかし、一般にシアンの無害化処理は困難であり、また鉄陽極を用いた場合には、鉄シアン錯塩を形成し、シアンの処理を一段と困難となし、高額な処理設備を必要とし、ランニングコストも上昇するなどの欠点があつた。最近、公害防止の観点から高濃度シアン浴に代えて、アルカリ性ノーシアン浴の使用が激増してきた。しかし、この浴を用い、例えば鋼管などの内壁に高シアン浴と同様の方法で亞鉛メツキを実施しようとすると、多くの欠点が見出された。すなわち、鋼管の中央に铸造亞鉛の陽極棒を設置して連続してメツキを行うような場合には、該陽極の表面に黒灰色の被膜が発生し、これが電流の断続により脱落し、メツキ面にザラ現象を起し、メツキ不良の原因を形成する。また、陽極の電流密度を上昇させると、陽極面に黒灰色被膜が形成し、メツキ中に陽極が溶解して、その表面積が小さくなる場合にも前記したと同様の現象が発生し、いずれの場合もメツキを継続すると陽極の不働態化が起り、電流が全く流れなくなるという欠点があつた。しかしながら、このような現象は前記高濃度シアン浴においては軽微であり、作業に支障が見られなかつた。その理由は、アルカリ性ノーシアン浴は、シアン浴に較べて許容される陽極電流密度範囲がかなり狭いことと、シアン化合物のような強力に錯化溶解作用をもつ錯化剤が浴中に含有されていないためによるものと考え得る。さらに、アルカリ性ノーシアン浴のその他の欠点は、亞鉛棒を铸造し、陽極として用いることの手数と、この棒が作業中に溶解し、その表面積が小さくなると交換することが必要であるため、铸造費なら

びに取換えるための時間的損失を招く欠点もあつた。従つて、アルカリ性ノーシアン浴においては、亜鉛陽極に代えて鉄またはカーボンのような不溶性陽極を使用することが必要となる。ところが、不溶性陽極を使用する場合に解決を要する重要な課題は、いかにしてメツキ浴に亜鉛イオンを補給するかという点である。従来鋼管の内壁メツキにアルカリ性ノーシアン浴が全く使用されなかつた理由は、その供給方法がなかつたためといつても過言ではない。この発明は、上記難点を解消し、亜鉛イオンの浴への補給を連続して行い得るような方法を確立し、これによつてアルカリ性ノーシアン浴を用いて鋼管内壁にも有効なメツキを施し得るようなし得たものである。

さて、アルカリ性ノーシアン浴においては、なぜ亜鉛イオンの補給が困難であるかの点を説明する。通常のアルカリ性ノーシアン浴は、 $Zn^{2+} 4 \sim 138/l$ 、 $NaOH 70 \sim 150 g/l$ 、有機系添加剤 $2 \sim 30 ml/l$ からなつてゐる。この浴に亜鉛イオンを供給するには、メツキ浴に酸化亜鉛を添加する方法が考えられる。しかし上記した程度のか性ソーダ濃度では、酸化亜鉛は溶解しない。精々乳濁を起す程度である。現場作業の経験からは水 $600 ml$ 、か性ソーダ $400 g$ および酸化亜鉛 $100 g$ を一度に混合し、か性ソーダの発熱を利用して始めて前記酸化亜鉛の溶解は可能である。すなわち、高温状態にある濃厚なか性ソーダ溶液を用いない限り酸化亜鉛は溶解できない。しかしながら、アルカリ性ノーシアン浴において前記不溶性陽極を使用して連続してメツキを行うと、浴中の亜鉛は析出して減少し、一方、か性ソーダは汲み出しによつてその量が減少することが考えられる。しかし厳重な管理の下では、汲み出しによる損失はほとんどないと考え得る。従つて亜鉛イオンの供給には、別槽に酸化亜鉛と、か性ソーダとを配合した濃いジンケート液を用意し、これを浴に補給することが考えられる。しかし、この方法によれば、常にか性ソーダの濃度が高くなり、メツキ不良を引起す原因となる。また亜鉛板をメツキ浴に浸漬する方法も考え得るがこのようない方法は、後記の表のNo.1に示した予備実験結果からも期待できない方法である。

本発明者等は、アルカリ性ノーシアン浴に、不溶性陽極を用いて連続メツキを行う場合のメツキ

浴への亜鉛イオンの供給方法について研究と実験とを続けてきた。その結果、アルカリ性ノーシアン浴を用いる場合に亜鉛と単極電位が亜鉛よりも貴な金属であり、かつメツキ液中の過電圧の低いいずれかの対極を設け、該両極の間において電池を形成させ、メツキ浴中または浴外で溶解させた亜鉛イオンを供給するようせば、常に一定の亜鉛イオンを浴に供給でき、長期間連続してメツキ作業を行い得ることを確認できた。

さらに本発明を説明すると、前述の電池作用による亜鉛の溶出力は、一般に亜鉛極と対極間の単極電位の差が大きいほど速いと考えられていた。しかし、発明者等の実験によれば、必ずしもそのような結果とはならず、むしろ亜鉛極と対極として水素の発生が容易な極とを組合わせて、その間において電池を形成させる方が亜鉛の溶出割合が大きいことを認めている。そして好適な対極としては水素電圧の低い素材例えば $Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Au, Pt$ などのいわゆる単極電位が亜鉛よりも貴な電極を用いることであり、特に好適には錫鉄、モリブデン鋼、酸化鉄などによりその表面が被覆された鋼板である。また、これら対極の表面は、鏡面であるよりも例えばホーニング、ナシ地処理、溝切りなどを行い、できるだけその表面積を大きくしたもののが有効である。

つぎに亜鉛極と対極との接触方法について述べると、亜鉛スクラップまたはボールと対極材のスクラップとをカゴか袋に混入し、メツキ浴に浸漬する方法が考えられる。しかし、亜鉛の溶解量を理論的に調整するには、一定の表面積を有する亜鉛極および対極との回路の中間にスイッチを設け、電池を形成する面積比から亜鉛の溶解量をコントロールすることが望ましい。また、アルカリ性ノーシアン浴において亜鉛の溶解量を律則するパラメータとしてはアルカリ濃度、亜鉛極と対極との面積比、対極の材質、濃度分極および温度がある。しかし現場作業においては、酸化亜鉛の溶解は、別槽に亜鉛極と上記したような対極とを配置して行い、溶解した亜鉛イオンをポンプでメツキ槽に循環させるなどの方式が望ましい。

さらに予備実験として $Zn^{2+} 8 g/l$ と $NaOH 100 g/l$ とからなるメツキ液の $500 ml$ 中に $60 \times 60 \times 5 mm$ の大きさの亜鉛極と、同一大きさの各材質からなる対極を置き、亜鉛極と対極の

面積比を1:1に保持し、温度を25°C、50°Cの二段に変化させ、メツキ液を静置または揺動させた場合および補足的に前記面積比を1:2とな。

し25°Cで亜鉛を溶解させた場合の各対極による17時間後の亜鉛の平均溶解量を測定してみた。結果は下表に示す通りである。

No	素材の種別	温 度		亜鉛極と対極との面積比 1:2(25°C)	液の揺動スチーラー攪拌 (25°C)
		25°C静置	50°C静置		
		溶解速度 g/dm ² /h	溶解速度 g/dm ² /h		
1	亜鉛板浸漬化学溶解	0.001	0.002	0.002	0.003
2	みがき鋼板	0.100	0.203	0.160	0.193
3	酸化膜被覆鋼板 (素材はNo.2と同様)	0.713	1.427	1.142	1.271
4	鉄板	0.957	1.914	1.472	1.635
5	モリブデン鋼板	0.721	1.442	1.131	1.421
6	ニッケル板	0.112	0.224	0.173	0.213
7	銅板	0.067	0.134	0.091	0.111
8	白金板	0.121	0.243	0.181	0.231
9	金板	0.071	0.142	0.100	0.193
10	コバルト板	0.103	0.207	0.122	0.172

表から、一般的な予測に反して、前述のように、アルカリ亜鉛浴における電池作用による金属亜鉛の溶解速度は、単極電位が最も大きい金(No.9)、白金(No.8)を対極とするよりも水素還元電圧を下げる鉄、鋼板(No.3, 4, 5)を対極とすると大きいことがわかる。すなわち、これらの金属を対極とすれば、低コストで効率のよい亜鉛の溶解が可能となる。また、対極の面積比と同様、浴の攪拌による効果も大きい。なお下記実施例に示した別槽を設けて浴液を循環する方法が、攪拌効果を高めるためにも有効であることを知つた。以下、本発明を実施例によつて、さらに具体的に説明する。

実施例

$Zn^{2+} + 8g/l, NaOH 100g/l$ および

ヌージン 15ml/l (上村工業K.K.製の添加剤の商品名である。)からなるアルカリ性ノーシアン浴 10000ml を用い、鉄棒を陽極として鋼管の内面メツキを行つた。亜鉛の析出量は1日当たり約 200kg であつた。上記亜鉛量を補給するため、メツキ槽とは別に 3000l 容の溶解槽を設け、これに亜鉛板 3000kg (全表面積 1200dm²) と同じ表面積を有する高炭素鋼板とを配置し、亜鉛板と該鋼板との間に電池を形成せしめて亜鉛を溶解させ、また上記メツキ槽との間に濾過機を設けて、この亜鉛をメツキ浴に循環させてみた。その結果メツキ浴の亜鉛濃度を一定に保持でき、有效地にメツキを行うことができた。なお、その際のメツキ浴の温度は 22~27°C であつた。